

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-001665

(43)Date of publication of application : 06.01.1998

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
C08F 12/32
C08F 20/36
C08F 20/60
C08F 26/06
H05B 33/14

(21)Application number : 08-157170

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 18.06.1996

(72)Inventor : TANAKA HIROMITSU
OKADA AKANE
TOKITOU SEIJI
TAGA YASUNORI

(54) ELECTRIC FIELD LIGHT-EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the subject element not requiring a low molecule electron-transporting material, thereby enabling to avoid the deterioration of the element with time due to the crystallization of the low molecule, easy in the manufacture of the element, capable of being made in a large area, and useful for the back lights of liquid crystal displays, etc., by disposing an organic layer containing a specific electron-transpiration polymer between electrodes.

SOLUTION: This electric field light-emitting element is made by successively laminating (A) the first transparent electrode, (B) an organic layer containing an organic compound emitting light on the application of an electric voltage as a main component, and the second electrode to a transparent substrate. The component B containing a polymer comprising a polylefin main chain and side chains bound to the main chain and produced from a compound containing (Z) an oxadiazole group, e.g. poly(p-[4-[5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]phenyl]styrene).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-1665

(43)公開日 平成10年(1998)1月6日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06			C 0 9 K 11/06	Z
C 0 8 F 12/32	M J Y		C 0 8 F 12/32	M J Y
20/36	MMQ		20/36	MMQ
20/60	MNH	7824-4 J	20/60	MNH
26/06	MNL		26/06	MNL

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-157170

(22)出願日 平成8年(1996)6月18日

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 田中 洋充

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 岡田 茜

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電界発光素子

(57)【要約】

【課題】熱的に安定な薄膜構造を有する特性の優れた有機電界発光素子を簡便に得ることを目的とする。

【解決手段】透明基板上に、透明第1電極と、電圧の印加により発光する有機化合物を主成分とする有機層と、第2電極とを順に積層してなる電界発光素子において、該有機層は、ポリオレフィンの主鎖と、該主鎖に結合したオキサジアゾール基を含む化合物を含む側鎖とからなる高分子を含むことを特徴とする電界発光素子。ポリオレフィンの主鎖はオキサジアゾール基を含む化合物を含む側鎖により結晶化が阻止されアモルファス相を形成して安定で均一な薄膜が形成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に、透明第1電極と、電圧の印加により発光する有機化合物を主成分とする有機層と、第2電極とを順に積層してなる電界発光素子において、

該有機層は、ポリオレフィンの主鎖と、該主鎖に結合しオキサジアゾール基を含む化合物の側鎖とからなる高分子を含むことを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 該側鎖は、オキサジアゾール基を挟んで2つの芳香族化合物が結合しており一方の芳香族化合物が該主鎖に結合していることを特徴とする請求項1に記載の電界発光素子。

【請求項3】 該側鎖は、官能基を介して該芳香族化合物が主鎖に結合していることを特徴とする請求項2に記載の電界発光素子。

【請求項4】 該芳香族化合物は、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ビフェニル基、トリフェニルアミン、ジフェニルエーテル、ピリジン、ビピリジン、インドール、キノリン、チオフェン、フランから選ばれることを特徴とする請求項2または3に記載の電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機層をもつ電界発光素子に関する。この電界発光素子は、電気的に発光を起こすことのできる面状の発光体であることから、自動車のフロントディスプレイなどの表示装置、液晶ディスプレイのバックライトとして使用することができる。

【0002】

【従来の技術】 電界発光素子は強い蛍光をもつ有機化合物固体に一对の電極を取り付けたもので、電圧の印加によって発光する。一般に、電界発光素子は、透明ガラス基板上に、透明電極（ITO）と、強い蛍光をもつ固体有機化合物よりなる発光層としての有機層と、金属（Mg）電極とが順に積層された構成を有している。この電界発光素子の発光原理は以下の通りである。陽極から正孔を、陰極から電子を注入すると、注入された正孔と電子は固体中を移動し、衝突、再結合を起こして消滅する。再結合により発生したエネルギーは発光分子の励起状態の生成に使われて蛍光を発する。

【0003】 このような電界発光素子は、視野角の制限がなく、また低電圧駆動、高速応答が可能であり、液晶、プラズマディスプレイ、無機電界発光素子といった他の表示素子と比較して、ディスプレイとしての優れた特性を持っている。しかしながら、発光部が有機層で形成された電界発光素子は寿命が短いという点が問題点として指摘されている。この電界発光素子の寿命が短い原因の一つとして、有機物（ホール輸送機能分子）の結晶化による変質、劣化の問題をかかえているためである。すなわち、駆動時の素子の発熱により素子の接合界面で

剥離が起こったり、有機層中の有機物が熱によりその結晶構造が変化することや、有機物自身の変質が起こり、有機層が熱的に劣化したりする。

【0004】 有機電界発光素子が効率よく発光するためには、ホール輸送機能、発光機能、電子輸送機能を担う分子が不可欠である。有機電界発光素子の電子輸送材料に用いられる分子は、主にAlq3（アルミノキノールの一種）に見られるような（Tanq et, al., Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987)）金属錯体系材料と、筒井等によって提案された（筒井等., 日化誌., 11, 1540(1991)）オキサジアゾール系の材料とに分類される。これらの材料は、ITO基板上に作製されたホール輸送層の上に電子輸送層として蒸着され、有機電界発光素子を構成する要素として使用される。素子作製には蒸着プロセスが適用されるため、用いることのできる分子は必然的に低分子に限られる。

【0005】 金属錯体系の材料の中には、Alq3のように電子輸送性が極めて高く、かつ、安定な材料はあるが、実用的に使用できる金属錯体系材料の数は少ない。一方、オキサジアゾール系化合物は、筒井等の例に見られるように様々な誘導体が合成され、特性が調べられている。これらの化合物は、いずれも電子輸送性を有していることが明らかとなっている。しかしながら、オキサジアゾール系の化合物は結晶化しやすく、たとえば、オキサジアゾール誘導体の一種であるPBD（化12）は蒸着直後から結晶化を起こし、膜の平滑性が損なわれるために電子輸送層として使用するためには安定性が低いという問題があった。

【0006】 結晶性を低下させ、有機電界発光素子の電子輸送層として用いることができる程に安定な薄膜を作製する手段の一には、対象とする分子を高分子化する方法がある。このような例は、ホール輸送性分子を高分子化したものに多く見られる。たとえば、ポリビニルカルバゾールをマトリックスとする高分子分散型電界発光素子（応用物理61(10), 1044(1992)）や、側鎖にトリフェニルアミンやTPDを含むポリマー（高分子論文集, 52, (4)216(1995)）、また、ポリカーボネートの主鎖にホール輸送分子を導入した材料（特開平5-247458号）が知られている。

【0007】 上記のように、ホール輸送分子を高分子化することで、分子運動や分子の配列状態が規制され、非晶状態が熱力学的な安定状態となり、低分子に見られるような結晶化の問題を回避することができる。高分子分散型電界発光素子の場合、マトリックスの高分子は不活性で、何らキャリア（電子や正孔）の移動を妨げてはならない。このため、キャリアのトラップ形成の原因となる可能性のあるカルボニル基、ハロゲン、エステル、アミドといった極性基は排除したほうが良い。しかし、合成上極性基を導入せざるを得ない場合が多い。上述の城戸、出光興産の高分子はこのような極性を含んでいる。

【0008】キャリア輸送機能を持った分子を側鎖型で高分子化する場合、主鎖部分はキャリアの輸送に無関係であるため、電子輸送機能分子（ホッピングサイト）の密度を上げ、キャリアの輸送効率を向上させるためには主鎖部分は単純な構造であることが好ましい。上述の城戸、出光興産の高分子は、全てポリマー中のキャリア移動に関与しない部分の分子量は主鎖をポリオレフィンとする高分子よりも大きい。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熱的に安定な薄膜構造を有する特性の優れた有機電界発光素子を簡便に得ることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の電界発光素子は、透明基板上に、透明第1電極と、電圧の印加により発光する有機化合物を主成分とする有機層と、第2電極とを順に積層してなる電界発光素子において、該有機層は、ポリオレフィンの主鎖と、該主鎖に結合したオキサジアゾール基を含む化合物の側鎖とからなる高分子を含むことを特徴とする。

【0011】該側鎖は、オキサジアゾール基を介して2つの芳香族化合物が結合しており一方の芳香族化合物が該主鎖に結合していることが望ましい。該芳香族化合物は、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ビフェニル基等の芳香族炭化水素、トリフェニルアミン等の含窒素芳香族化合物、ジフェニルエーテル等の含酸素芳香族化合物、ピリジン、ビピリジン、インドール、キノリン、チオフェン、フラン等の複素環化合物を挙げることができる。

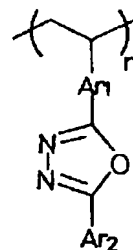
【0012】

【発明の実施の形態】本発明の電界発光素子は、透明基板上に、透明第1電極と、有機層と、第2電極とを順に積層してなり、該有機層に特徴を有するものである。この有機層は、ポリオレフィン主鎖と、該主鎖に結合したオキサジアゾール基を含む化合物を含む側鎖とからなる高分子を含んで形成される。

【0013】この高分子は、化1式および化2式の一般式で表される。すなわち、ポリオレフィンの主鎖と、オキサジアゾール基を含む側鎖とからなる。主鎖は、ポリオレフィン系の重合体でポリエチレン、ポリプロピレンなどが利用できる。主鎖には化2式のようにアルキル置換基が結合していてもよい。この側鎖は主鎖にたとえば、次の一般式で表される Ar_1 、(化1式)、 $sp-Ar_1$ 、(化2式)を介してオキサジアゾール基と結合している。オキサジアゾール基には他の置換基 Ar_2 が結合され、 Ar_1 と Ar_2 が挟まれた構成となっていることが好ましい。なお、化2式中の sp はスペーサとして主鎖と Ar_1 との間に、たとえば、 $(CH_2)_n$ 、 $(CO_2-CH_2)_n$ 、 $(CONH(CH_2)_n)$ 、 $O(CH_2)_n$ 、 $n \geq 0$ で表される結合を有することを示す。

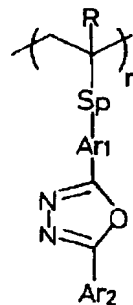
【0014】

【化1】



【0015】

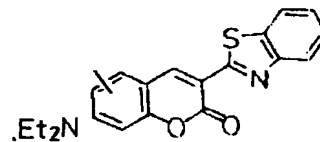
【化2】



【0016】 Ar_1 としては、たとえば、フェニル、ナフチル、アントラニル、ビフェニルのような芳香族化合物基、ジフェニルエーテルのような含酸素芳香族化合物基、ピリジン、ビピリジン、インドール、キノリン、チオフェン、フランのような複素環化合物を挙げることができる。さらに化3、化4などの化合物も利用できる。

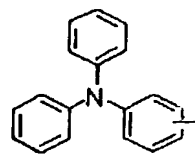
【0017】

30 【化3】



【0018】

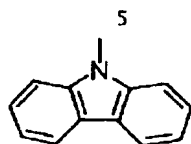
【化4】



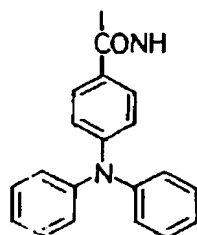
【0019】 Ar_2 としては、 Ar_1 で挙げた化合物が利用でき、以下のホール輸送機能、発光機能を有する化5～13式の化合物が利用できる。なお、 Ar_2 は、 Ar_1 と同じか、または異なる組み合わせでオキサジアゾール基と結合していても良い。

【0020】

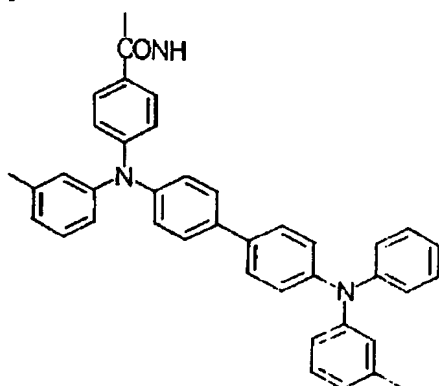
50 【化5】



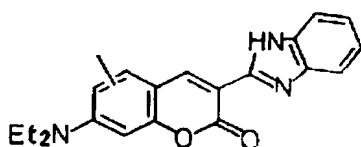
【0021】
【化6】



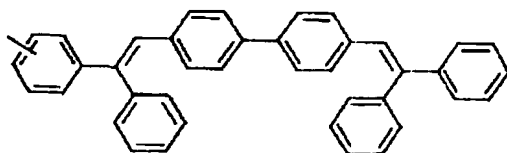
【0022】
【化7】



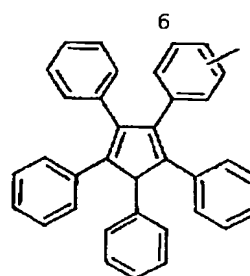
【0023】
【化8】



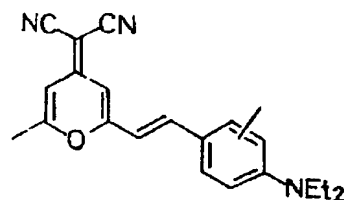
【0024】
【化9】



【0025】
【化10】



【0026】
10 【化11】



【0027】上記の側鎖形成化合物 (Ar_1 、 Ar_2) には、置換基が導入されてもよく、たとえば、アルキル基、アリル基、アリール基、アミノ基、アルコシ基、アリルオキシ基、アリールオキシ基、チオアルキル基、チオアリル基、スルホン基、ホスホリル基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基、ヒドロキシ基、アミド基、アルコキシシリル基、シアノ基等の置換基が挙げられる。

【0028】また、このような高分子には、ホール輸送機能、発光機能を有する化合物 (化3~11式) を単位として含んでも良い。この高分子は、ビニル基を有する上記のオキサジアゾールを含む側鎖形成化合物をモノマーとして、ラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法による重合で調整することができる。

【0029】この側鎖化合物は、ホール輸送機能分子、あるいは発光機能分子との共重合体であってもよい。ここで、共重合体は、ビニル基を有するモノマーをラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法によって重合して調製される。このとき、異なるモノマーを添加してあってもよい。または、上記の重合体にホール輸送機能性、電子輸送機能性、発光機能性の分子を分散させる混合物を含んでもよい。ここで、分散する分子は、低分子に限らず高分子であってもよい。

【0030】また、電界発光素子の有機層を構成する有機層は、単層であっても良いが、塗布法あるいは蒸着法によって成膜された薄膜と、上記重合体を含む薄膜との積層膜であってもよい。また、上記重合体を含む有機層は、スピンコート法、ディップコート法などの塗布法によって作製されてもよく、真空蒸着法で作製されてもよい。

【0031】キャリア輸送機能を持った分子を側鎖型で高分子化する場合、主鎖部分はキャリアの輸送に無関係であるため、電子輸送機能分子 (ホッピングサイト) の密度を上げ、キャリアの輸送効率を向上させるためには

主鎖部分は単純な構造であることが好ましい。今回用いた炭化水素系の高分子主鎖（ポリオレフィン）は分子量27.0で、メタクリルの86.1やカーボネートの60.0やアミドの86.1と比較して小さい。このポリオレフィンを主鎖とする高分子の側鎖に電子輸送分子（芳香族系の化合物である）の芳香環を結合させた構造の高分子は、電子輸送密度が高い高分子となるものと考えられる。

【0032】この高分子は、側鎖に短いエチレンを介して結合しているために、側鎖間の立体反発が大きくなる。このため、上述のポリオレフィンを主鎖とする高分子は結晶化の原因となる側鎖の重なりが阻害されるために安定なアモルファス相を形成する。つまりは均一な薄膜を形成することができる。

【0033】

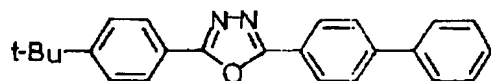
【実施例】以下、実施例により説明する。

（実施例）

（Friedel-Crafts反応によるPBDのアセチル化）塩化アルミニウム56.7gを窒素雰囲気下で二硫化炭素600mlに溶解し、0℃に冷却した。塩化アセチル9mlを1分間かけて滴下した後、-3℃に保ちながらPBD（化12式）20.15gの二硫化炭素200mlの溶液を45分間かけて滴下した。反応溶液を室温に戻して15分間攪拌した後、二硫化炭素をデカンテーションで除き、碎氷600ml中に注いだ。反応液を15分攪拌した後、クロロホルム300mlで抽出した。抽出クロロホルム液を200mlの水で2回洗浄し、炭酸カリウムで乾燥した。炭酸カリウムを濾過し、濾液を濃縮・真空乾燥した。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、14.3gのアセチルPBDを得た。

【0034】

【化12】



【0035】（還元による1-ヒドロキシエチルPBDの生成）アセチルPBD3.17gをエタノール125mlに溶解し、窒素気流下に攪拌しながら0.66gの水素化硼素ナトリウムを加えた。18時間後に反応液を濃縮し、水20mlとクロロホルム20mlを加えた。水層をクロロホルム10mlで2回抽出し、クロロホルム層を合わせて水20mlで洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。濃縮生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、2.76gの1-ヒドロキシエチルPBDを得た。

【0036】（脱水反応によるビニルPBDの生成）

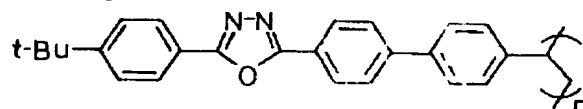
2.76gの1-ヒドロキシエチルPBD0.51gとp-トルエンスルホン酸0.19gをベンゼン200mlに溶解し、生成水分離器を付けた反応容器中、窒素雰

囲気下で加熱還流した。3時間後反応溶液を40mlに濃縮し、飽和重曹水30mlで濃縮液を洗浄し、次いで水20mlで2回洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮した残留生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、300mgのビニルPBDを得た。

【0037】（重合反応によるPPBDの生成）ビニルPBD3.44g、AIBN8mgを蒸留したベンゼン50gに溶解して反応容器に注入した。真空脱気後反応容器を密閉して、60℃で5日間反応させた。反応液を1リットルのメタノール中に注ぎ、析出物をベンゼン・メタノールで再沈精製を5回繰り返しベンゼンより凍結乾燥して2.95gのPPBD（化13式）を得た。

【0038】

【化13】



【0039】得られたPPBDのDSC測定の結果、PPBDのT_gは213℃であった。融点は250℃以下には認められなかった。PPBDはクロスニコルス下における偏光顕微鏡観察から、非晶性的高分子であることがわかった。PPBDのキャストフィルムは無色で透明な膜となった。PPBDフィルムの吸収極大は320nm、蛍光極大は395.5nmであった。

【0040】（比較例）PBDの融点は136-138℃であった。PBDは融点以下では結晶であり、融点以上では液化した。PBDを蒸着法によりITO上に100nm蒸着、薄膜化した。成膜直後は透明なアモルファス膜であったが、約30分後には、結晶化し、白く曇った膜となった。

【0041】（分散型素子の作製）ITO電極上に有機層をスピンコート法により作製した。スピンコート溶液は、PPBDとTPDを、所定の重量比で（PPBDとの組成比はPBD50モル%から100%まで（50、67、80、89、95、100%）混合物の重量が25mgとなるように混合し、クマリン6を1重量%加え、1,2-ジクロロエタン1.5gに溶解して調製した。これを0.2μmのフィルターで濾過し、ITO基板上に3000rpmでスピンコートした。この時の膜厚は、ほぼ100nmであった。金属電極はMgとAgの二元共蒸着法によって作製した。金属組成はMg:Ag=10:1、蒸着速度は150Å/minで150nm蒸着した。

【0042】素子の評価は、窒素雰囲気中でおこなった。初期特性は、素子の電圧を1Vずつ約5秒毎に昇圧し、各電圧における輝度と電流密度を測定することによって得た。輝度はミノルタnt-1°を用いて測定した。作製した素子の構成は、ITO/PPBD、TPD、クマリン6（1重量%）/Mg:Ag（有機層厚約

100 nm) である。

【0043】素子は、クマリン6からの発光である緑色に発光した。各PPBD/TPD比の電流密度-輝度特性を図2に示した。PPBDとTPDの組成比が89:11の時、28V印加で150cd/m²の輝度(緑色)を得た。

(二層型素子の作製) ITO上にPPVをスピンコート法で成膜した。PPVの前駆体水溶液をスピンコート後200℃で1時間真空下で熱処理した。その後、PPB D25mg、クマリン6 0.3mgをジクロロエタン1.5mlに溶解したものを3000rpmでスピンコートした。この時の膜厚は、ほぼ100nmであった。金属電極はMgとAgの二元共蒸着法によって作製した。金属組成はMg:Ag=10:1、蒸着速度は150Å/min.で、150nm蒸着した。この素子は、26V、41mA/cm²の時、62cd/m²輝度で発光した。

【0044】(ホール輸送機能分子(ポリビニルカルバゾール(PVK))とPPBDとの共重合体(50:50モル比)の合成) ビニルPBD660mg、9-ビニルカルバゾール340mg、AIBN3mgをベンゼン15gに溶解し、脱気、封管した後60℃で40時間加熱した。放冷後、ベンゼン-メタノールで再沈をおこなったあと、ベンゼンから凍結乾燥し、PVK-PPBD共重合体を得た。

【0045】(素子の作製および評価) PVK-PPB D共重合体250mg、クマリン6 2.5mgをジクロロエタン7.6gに溶解し、ITO電極上に100nmの厚さにデップコートした。金属電極はMgとAgの二元共蒸着法によって作製した。金属組成はMg:Ag*30

* = 10 : 1、蒸着速度は $150 \text{ \AA}/\text{min.}$ で、 150 nm 蒸着した。この素子は、 31 V 、 $45 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の時、 $19 \text{ cd}/\text{m}^2$ の輝度で発光した。

【0046】

【発明の効果】電界発光素子の有機層に電子輸送機能のある低分子（PBD）を用いる際に問題となる低分子の結晶化が、高分子化したことおよび側鎖間の立体障害により抑制することができた。すなわち、PPBDはT_g = 210℃と高いT_gを有し、T_gまで軟化することなく、膜形態を保持できる。一方、低分子電子輸送機能材料のPBDの薄膜は、135℃で材料の溶融により膜形態を維持できなくなる。また、高分子の電子輸送機能材料のPPBDではT_gまで安定にアモルファス状態を保持できた。

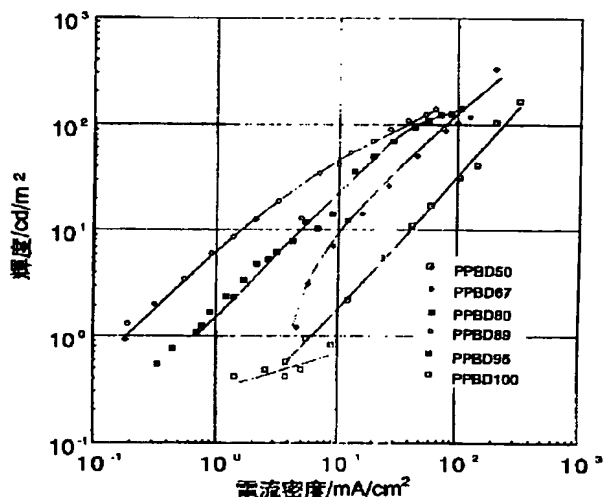
【0047】電子輸送機能を有する高分子を電界発光素子に用いることにより、低分子の電子輸送機能材料を用いる必要がなくなり、低分子の電子輸送機能材料で問題となる結晶化による経時劣化の問題を回避できる。低分子電子輸送機能材料のPBDの薄膜は、数日で結晶化し、膜形態を保持できなくなるが、高分子のPPBDは数カ月後も結晶化は全く認められない。

【0048】電子輸送材料を含む有機層がスピコート法のみで作製でき、蒸着法を用いないため、作製が簡便で大面積化が容易である。ホール輸送機能分子と電子輸送機能分子との共重合体において、共重合体比を変えることによりホール輸送性、電子輸送性のバランスのコントロールが容易で、特性に優れた素子を製作できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本実施例PPBDの組成を変えて作製した素子の電流密度と輝度特性の関係を示すグラフである。

【圖 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶ H 0 5 B 33/14	識別記号	庁内整理番号	F I H 0 5 B 33/14	技術表示箇所
(72)発明者 時任 静士 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内			(72)発明者 多賀 康訓 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内	